

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3739549 A 1

⑤1 Int. Cl. 4:  
C 07 D 229/00  
C 07 D 213/74  
// C 08 G 18/79

②1 Aktenzeichen: P 37 39 549.1  
②2 Anmeldetag: 21. 11. 87  
④3 Offenlegungstag: 1. 6. 89

DE 3739549 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑦2 Erfinder:  
Disteldorf, Josef, Dr., 4370 Marl, DE; Hübel, Werner,  
Dr., 4350 Recklinghausen, DE; Schmitz, Karl, Dr.,  
4390 Gladbeck, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung (cyclo)aliphatischer Urettdione

Aufgabe der Erfindung war es, ein möglichst selektives Verfahren zur Herstellung von Urettdionen (cyclo)aliphatischer Diisocyanate zu entwickeln, bei dem man nicht auf die Verwendung von aufwendig herstellbaren Katalysatoren mit Krebsrisiko angewiesen ist.

Das neue Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß man (cyclo)aliphatische Diisocyanate mit 6 bis 15 C-Atomen oder deren Gemische in Gegenwart von 4-dialkylaminosubstituierten Pyridinen bis zu einem Dimerisierungsgrad von 10 bis 80% umsetzt und das Reaktionsgemisch einer Vakuumdünnschichtverdampfung unterwirft, wobei das Urettdion als Destillationsrückstand anfällt.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung des Urettdions des Isophorondiisocyanats, das seinerseits in Polyurethanlacken Verwendung findet.

DE 3739549 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung weitgehend isocyanatfreier Uretidione aus (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten. Derartige Uretidione lassen sich zu lichtechten Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanlacken verarbeiten. Für eine Reihe von Anwendungen ist die Anwesenheit von Isocyanuraten unerwünscht, da diese bekanntlich trifunktionell sind und zu Vernetzungen neigen. In der Praxis wird bereits eine Beimengung von mehr als 0,5% als störend empfunden.

Es ist grundsätzlich bekannt, Uretidione durch Dimerisierung von Isocyanaten in Gegenwart bestimmter Katalysatoren herzustellen. In der Vergangenheit sind zu diesem Zweck Antimonpentafluorid, Trialkylphosphine, aminosubstituierte Phosphine, Imidazole, Guanidine und Pyridine vorgeschlagen worden.

Der Nachteil der Anwendung von Antimonpentafluorid (vgl. DE-OS 34 20 114) besteht darin, daß diese korrosive und teure Verbindung vor der destillativen Aufarbeitung mit der fünffachen Menge Zinkpulver zerstört und der Niederschlag aus Antimon und Zinkfluorid abfiltriert werden muß.

Aus der FR-PS 15 32 054 ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dem man als Dimerisierungskatalysatoren tert. Phosphine oder Bortrifluorid einsetzt. Diese katalysieren jedoch nicht nur die Dimerisierung, sondern in beachtlichem Maße auch die Trimerisierung von Isocyanaten. Bortrifluorid ist darüber hinaus wegen seiner großen Korrosivität nur unter besonderen Schutzmaßnahmen einsetzbar.

1,2-Dimethylimidazol ist ein ausgezeichnete Dimerisierungskatalysator für aromatische Isocyanate (vgl. Synthesis 1975, Seite 463 ff.). Bei Isocyanaten, die keine aromatischen NCO-Gruppen aufweisen, ist dieser Katalysator jedoch deutlich weniger selektiv. Beispielsweise erhält man beim Einsatz von Benzylisocyanat ein Gemisch aus 24% Isocyanurat und nur 76% Uretidion.

In der Praxis haben sich als Dimerisierungskatalysatoren aminosubstituierte Phosphine durchgesetzt.

Nach dem Verfahren der DE-OS 30 30 513 stellt man das Uretidion des Isophorondiisocyanats durch Dimerisierung des Monomeren in Gegenwart eines organischen Phosphor-Stickstoff-Katalysators und anschließende destillative Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer her. Die Uretidione verbleiben im Destillationsrückstand, während das nicht umgesetzte Monomere mit der Hauptmenge des eingesetzten Katalysators als Destillat anfällt, das in den Prozeß zurückgeführt wird. Als bevorzugter Katalysator wird Tris-(N,N-dimethylamino)-phosphin (PTD) genannt. Uretidione, die in Gegenwart von PTD hergestellt wurden, enthalten typischerweise 1% Isocyanurat, 1% Monomere und 0,01 bis 0,1% Katalysator.

In der DE-OS 34 37 635 wird vorgeschlagen, zur Dimerisierung organischer Isocyanate Katalysatoren des gleichen Typs unter Mitverwendung von H-aktiven organischen Verbindungen wie Alkoholen, Phenolen, (cyclo)aliphatischen Aminen, Amiden, Urethanen und Harnstoffen zu verwenden. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind PTD und Tris-(N,N-diethylamino)-phosphin. Werden di- oder höherfunktionelle Isocyanate eingesetzt, wird die Reaktion üblicherweise bei Erreichen eines Dimerisierungsgrades von 10–50% durch Zugabe eines Katalysatorgiftes, wie z. B. Chloressigsäure, abgebrochen (vgl. Seite 16, 1. Absatz). Ein Problem stellt die Isolierung des Uretidions dar. Unter den Bedingungen der Dünnschichtdestillation besteht nämlich die Gefahr einer katalysierten Rückspaltung der vorliegenden Uretidione in die Ausgangsisocyanate (vgl. Seite 16 Mitte). Falls sich der Katalysator mit dem überschüssigen Isocyanat abdestillieren läßt, kann auf eine Deaktivierung des Katalysators verzichtet werden. Jedoch können dann während und nach der Aufarbeitung unkontrollierbare Nebenreaktionen ablaufen (vgl. Seite 20).

Es ist bekannt, daß PTD dazu neigt, in Gegenwart von Luftsauerstoff zu Hexamethylphosphorsäuretriamid zu reagieren, das bekanntlich im Verdacht steht, cancerogen zu sein (vgl. Br. J. Cancer 38, 418–427 (1978)). Deshalb sollte auf den Einsatz von PTD verzichtet werden. Die genannten Verfahren weisen darüber hinaus den Nachteil auf, daß die Katalysatoren Nebenreaktionen eingehen und so zum Teil verbraucht werden. Beim erstgenannten Verfahren müssen daher die Katalysatorverluste regelmäßig ausgeglichen werden. Beim letztgenannten Verfahren verbleibt der eingesetzte Katalysator nach der Deaktivierung zu einem erheblichen Anteil im Uretidion. Beide Verfahren werden daher durch hohe Katalysatorkosten belastet.

Aus der Literatur sind auch weitere Dimerisierungskatalysatoren bekannt. So wird z. B. in der JP-AS 71 37 503 die Dimerisierung von 2,4-Tolyldiisocyanat mit cyclischen Amidinen, wie 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]undec-7-en, beschrieben. Versuche der Anmelderin zeigen, daß man mit diesem Katalysator (cyclo)aliphatische Diisocyanate nicht dimerisieren kann (siehe Vergleichsbeispiel A). Offensichtlich ist die bekannterweise geringere Reaktivität dieser Diisocyanate nicht ausreichend, um eine Reaktion zu ermöglichen.

Gegenstand der DE-PS 10 81 895 (entspricht US-PS 31 44 452) ist ein Verfahren zur Herstellung von N,N-Diaryluretdion und Triarylisocyanursäureestern durch Di- bzw. Trimerisierung von aromatischen Isocyanaten. Als Katalysatoren werden in 3- oder 4-Stellung substituierte Pyridine mit einer bestimmten Basizität eingesetzt. Unter anderem werden durch Alkylgruppen substituierte 4-Aminopyridine erwähnt. Nach diesem Verfahren soll es möglich sein, je nach Menge des Katalysators, Reaktionstemperatur und Art des verwendeten Lösemittels Uretidione, Isocyanurate oder deren Mischungen zu erhalten. So wird beispielsweise empfohlen, zur Herstellung von Uretidionen den Katalysator in einer Menge von 0,005 bis 15%, bezogen auf Gewicht des eingesetzten Isocyanats, einzusetzen, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten und ein inertes organisches Lösemittel zu verwenden, in dem das Uretidion schlecht löslich ist.

Die Tatsache, daß die für die Herstellung von Isocyanuraten empfohlene Katalysatormenge sich mit der vorstehend angegebenen in weiten Bereichen überschneidet und auch die beiden anderen Reaktionsparameter nicht klar abgrenzbar sind, gibt dem Fachmann Anlaß, an der Möglichkeit der selektiven Reaktionssteuerung zu zweifeln. Vergleichsversuche der Anmelderin zeigen in der Tat, daß stets die beiden Oligomeren gebildet werden. Bei der Nacharbeitung von Beispiel 2 wurden z. B. 2 Gew.-% Isocyanurat erhalten. Wird das Reaktionsgemisch kurzfristig auf 145°C erhitzt, erhält man sogar 10 Gew.-% Isocyanurat, während gleichzeitig das Uretidion teilweise in das Monomere gespalten wird.

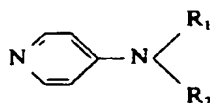
Aus einer späteren Anmeldung des Patentinhabers geht hervor, daß 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin bei Raumtemperatur zu trimeren und höher oligomeren Produkten umgesetzt wird (vgl. DE-AS 16 94 485). Auch hieraus ist abzuleiten, daß die Pyridinderivate offenbar stets beide Reaktionen, die Dimerisierung und die Trimerisierung, katalysieren. Zur Herstellung von Urettdionen, die praktisch frei von Isocyanuraten sein sollen, erscheinen die Pyridinderivate daher nicht geeignet. Dies gilt insbesondere für aliphatische Isocyanate, da diese im Gegensatz zu den aromatischen Isocyanaten entweder keine Urettdione bilden oder nur unter Einhaltung spezieller Reaktionsbedingungen in der Lage sind, die dimeren Additionsprodukte zu bilden (vgl. J. Org. Chem. 36, 3056 (1971)).

Während also zahlreiche Verfahren zur Dimerisierung von aromatischen Diisocyanaten bekannt sind, gibt es praktisch nur eine Möglichkeit, (cyclo)aliphatische Diisocyanate zu dimerisieren, und diese beruht auf der Verwendung der unerwünschten Aminophosphine (siehe DE-OS 34 37 635).

Das in der JP-OS 84 98 180 beschriebene Verfahren zur Oligomerisierung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten ist für die gezielte Herstellung von Urettdionen nicht geeignet, da bekannt ist, daß die erhaltenen Gemische aus Urettdionen und Isocyanuraten nur unter großen Schwierigkeiten trennbar sind. Urettdione neigen dazu, in der Wärme in ihre Ausgangsprodukte zurückzuspalten. Hiermit ist insbesondere dann zu rechnen, wenn noch Katalysatorreste zugegen sind.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von (cyclo)aliphatischen Urettdionen mit einem Reinheitsgrad von mehr als 99% bereitzustellen, das nicht auf die Verwendung der teuren und potentiell cancerogenen Aminophosphine angewiesen ist.

Es wurde jetzt überraschend ein solches Verfahren gefunden. Es besteht darin, daß man ein aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat mit jeweils 6 bis 15 C-Atomen in Gegenwart eines Pyridins der allgemeinen Formel



wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder zusammen mit dem Stickstoff einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring bilden können, dimerisiert und das Reaktionsgemisch nach Erreichen eines Dimerisierungsgrades von 10 bis 80%, insbesondere 20 bis 60%, einer Vakuumdünnschichtverdampfung zur Isolierung des Urettdions unterwirft. Es ist also nicht erforderlich, die Reaktion durch Zugabe eines Katalysatorgiftes abzustoppen. Als Diisocyanat wird Isophorondiisocyanat bevorzugt. Das substituierte Pyridin, insbesondere p-Dimethylaminopyridin, wird in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Die Dimerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, die Dünnschichtverdampfung je nach dem angelegten Vakuum im Bereich von 0,1 bis 20 mbar bei einer Temperatur von 150 bis 190°C vorgenommen. Das Destillat der Dünnschichtverdampfung kann wieder zurückgeführt werden. Es empfiehlt sich, die Dimerisierung in Gegenwart eines Schutzgases durchzuführen.

Es sind also von den in der DE-PS 10 81 895 erwähnten substituierten Pyridinen lediglich die 4-Dialkylaminopyridine als Dimerisierungskatalysatoren geeignet. Es ist auf Grund des Standes der Technik überraschend, daß diese Pyridine hochselektive Katalysatoren, für die Dimerisierung von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten sind.

Erstaunlich ist es, daß man nach diesem Verfahren Urettdione in hoher Reinheit erhält. Aufgrund des Standes der Technik hätte man erwartet, daß bereits während der Reaktion zu einem bestimmten Anteil Isocyanurate gebildet werden. Die Vakuumdünnschichtverdampfung erfordert kurzzeitig Temperaturen bis maximal 190°C. Selbst unter diesen für Urettdione drastischen Temperaturbedingungen kommt es nicht zu einer nennenswerten Bildung von Isocyanuraten. Insgesamt liegt der Anteil des gebildeten Isocyanurats bei dem erfindungsgemäßen Verfahren unter 0,5%, bezogen auf die zur gleichen Zeit hergestellte Gewichtsmenge an Urettdion.

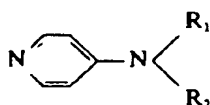
Vorteilhaft ist auch, daß die als Katalysator benötigten substituierten Pyridine leicht zugängliche Handelsprodukte sind.

Schließlich läßt sich der Reaktionsverlauf bei Verwendung der substituierten Pyridine wesentlich besser steuern, da nahezu keine Nebenreaktionen stattfinden.

Im folgenden soll das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben werden.

Als Diisocyanate eignen sich aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate mit 6 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 12 C-Atomen, wie z. B. Hexamethylendiisocyanat, Dodekamethylendiisocyanat und Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan sowie deren Gemische. Bevorzugte aliphatische Diisocyanate sind 2-Methylpentamethylendiisocyanat, sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat. Unter den cycloaliphatischen Diisocyanaten wird Isophorondiisocyanat bevorzugt.

Das als Dimerisierungskatalysator verwendete Pyridin weist die allgemeine Formel



auf. R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> haben unabhängig voneinander die Bedeutung eines Alkylrestes mit 1 bis 4 C-Atomen oder bilden

zusammen mit dem benachbarten Stickstoffatom einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring. Im Vergleichsversuch (siehe Tabelle 4 und 5) werden die besten Ergebnisse mit p-Pyrrolidinopyridin erzielt. Aufgrund ihrer besseren Verfügbarkeit bevorzugt man jedoch als Katalysator 4-Dimethylaminopyridin und/oder 4-Diethylaminopyridin. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,05 bis 10%, insbesondere 0,2 bis 5%, bezogen auf die Gewichtsmenge des eingesetzten Diisocyanats eingesetzt.

Die Dimerisierung kann in Gegenwart von Lösemitteln durchgeführt werden, die gegenüber Diisocyanaten inert sind. Allerdings bringt eine solche Verfahrensvariante in der Regel keine besonderen Vorteile mit sich. Geeignet sind insbesondere Hexan, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und deren Gemische.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C. Die Dimerisierung wird vorteilhafterweise in Gegenwart eines Schutzgases, wie z. B. Stickstoff, durchgeführt. Man arbeitet üblicherweise bei Normaldruck. Die Reaktionszeiten betragen im allgemeinen 1 bis 5 Tage. Sie hängen hauptsächlich von der Katalysatorkonzentration ab.

Sobald ein Dimerisierungsgrad von 10 bis 80%, vorzugsweise von 20 bis 60%, erreicht ist, wird der Reaktionsansatz direkt einer Vakuumdünnenschichtverdampfung unterworfen. Es wird also vorteilhafterweise auf eine Desaktivierung des Katalysators verzichtet. Bei der Dünnenschichtverdampfung stellt man im Vorverdampfer insbesondere eine Temperatur von 180°C und einen Druck von 0,55 mbar ein. Im Hauptverdampfer beträgt die Temperatur insbesondere 165°C und der Druck 0,05 mbar. Die Verweilzeit in Vorverdampfer und Hauptverdampfer beträgt dann jeweils ca. 1 Minute.

Bei der Vakuumdünnenschichtverdampfung fällt als Destillationsrückstand das Uretidion in einer Reinheit von mehr als 99% an. Der Gehalt an Monomeren wird gaschromatographisch bestimmt. Der Anteil des Isocyanurats im Endprodukt liegt unter 0,5%, der Monomergehalt unter 0,4%; Katalysatorreste sind nicht nachweisbar.

Das Destillat besteht aus monomerem Diisocyanat sowie Katalysator. Es kann vorteilhafterweise wieder dem Dimerisierungsprozeß zugeführt werden.

Die Bestimmung des Dimerisierungsgrades und die Beobachtung des Reaktionsverlaufes erfolgen mit Hilfe der NCO-Zahl. Die NCO-Zahl wird nach der Methode bestimmt, die in Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" Band 14/2, Stuttgart (1983) S. 85 und 99 angegeben ist.

Der Gehalt an Isocyanurat im Reaktionsprodukt wird qualitativ mit Hilfe des IR-Spektrums und quantitativ durch Bestimmung des NCO-Heißwertes ermittelt. Zur Bestimmung des NCO-Heißwertes wird die Probe 2 Stunden in Dichlorbenzol gekocht. Anschließend wird die übliche Bestimmung der NCO-Zahl vorgenommen.

#### Beispiel 1

Eine 100-g-Probe eines (cyclo)aliphatischen Diisocyanats, die 1 Gew.-% p-Dimethylamino-pyridin enthält, wird unter Stickstoff 24 Stunden auf 70°C gehalten. Anschließend ermittelt man den Dimerisierungsgrad. Die gefundenen Werte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

(cyclo)aliphatisches Diisocyanat	Dimerisierungsgrad
2-Methylpentan-1,5-diisocyanat	33,8%
Isomeregemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat	25,6%
Hexan-1,6-diisocyanat	29,9%
Isophorondiisocyanat	26,6%

#### Beispiel 2

100-g-Proben Isophorondiisocyanat, die unterschiedliche Gewichtsmengen p-Dimethylaminopyridin enthalten, werden unter Stickstoff 1 Tag bzw. 5 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend ermittelt man den in Tabelle 2 aufgeführten Dimerisierungsgrad.

Tabelle 2

Beispiel	Gewichtsanteil p-Dimethylaminopyridin in %	Dimerisierungsgrad nach 1 Tag	nach 5 Tagen
2.1	0,5	11,1%	33,3%
2.2	1,0	28,6%	49,2%
2.3	2,0	33,9%	61,9%
2.4	5,0	55,0%	74,1%

#### Beispiel 3

Isophorondiisocyanatproben, die unterschiedliche Gewichtsanteile p-Dimethylaminopyridin enthalten, werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend erfolgt die destillative Aufarbeitung im

# OS 37 39 549

Vakuumdünnschichtverdampfer. Die dabei erzielten Versuchsergebnisse sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	Beispiel 3.1	Beispiel 3.2	Beispiel 3.3
Isophorondiisocyanat-Ansatz (kg)	2,97	2,94	2,85
p-Dimethylaminopyridin (Gew.-%)	1,0	2,0	5,0
Reaktionszeit (Stunden)	120	67	17,5
Destillat			
Gew.-% des Ansatzes	57,3	58,2	63,1
Uretidion-Ausbeute			
Gew.-% des Ansatzes	42,7	41,8	36,9

Beispiel 4

Eine 100-g-Isophorondiisocyanatprobe, die 5 Gew.-% Dimerisierungskatalysator enthält, wird unter Stickstoff 1 Tag auf Raumtemperatur gehalten. Anschließend bestimmt man den Dimerisierungsgrad, der in Tabelle 4 aufgeführt ist.

Tabelle 4

Beispiel	Katalysator	Dimerisierungsgrad
4.1	p-Pyrrolidinopyridin	61,4%
4.2	p-Diethylaminopyridin	55,0%
4.3	p-Piperidinopyridin	50,3%
4.4	p-Morpholinopyridin	16,9%

Beispiel 5

Eine 100-g-Isophorondiisocyanatprobe, die 1 Gew.-% Dimerisierungskatalysator enthält, wird unter Stickstoff 2 Tage auf Raumtemperatur gehalten. Anschließend ermittelt man den in Tabelle 5 angegebenen Dimerisierungsgrad.

Tabelle 5

Beispiel	Katalysator	Dimerisierungsgrad nach 2 Tagen
5.1	p-Pyrrolidinopyridin	48,1%
5.2	p-Diethylaminopyridin	48,1%
5.3	p-Dimethylaminopyridin	39,7%
5.4	p-Piperidinopyridin	30,2%

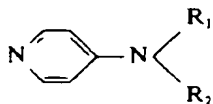
Vergleichsbeispiele A bis D

Eine 100-g-Isophorondiisocyanatprobe, die 1 Gew.-% Dimerisierungskatalysator enthält, wird unter Stickstoff 2 Tage auf Raumtemperatur gehalten. Anschließend ermittelt man den in Tabelle 6 angegebenen Dimerisierungsgrad.

Vergleichsbeispiel	Katalysator	Dimerisierungsgrad nach 1 Tag	Dimerisierungsgrad nach 10 Tagen
A	1,8-Diazabicyclo/5.4.0/-undec-7-en	0	0
B	1,2-Dimethylimidazol	0	0
C	3-Dimethylaminopyridin	0	0
D	2-Dimethylaminopyridin	0	0

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Uretdionen mit einem Reinheitsgrad von mehr als 99% durch Umsetzung der entsprechenden Diisocyanate unter wasserfreien Bedingungen mit Pyridinen der allgemeinen Formel



wobei  $R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder zusammen mit dem Stickstoff einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring bilden können, und anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, **dadurch gekennzeichnet, daß man**

- als Diisocyanat ein (cyclo)aliphatisches Diisocyanat oder ein entsprechendes Diisocyanatgemisch mit jeweils 6 bis 15 C-Atomen einsetzt und
- das Reaktionsgemisch nach Erreichen eines Dimerisierungsgrades von 10 bis 80%, insbesondere 20 bis 60%, einer Vakuumdünnschichtverdampfung zur Isolierung des Uretdions unterwirft.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanat Isophorondiisocyanat einsetzt.**

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß man das substituierte Pyridin in einer Menge von 0,05 bis 10%, insbesondere 0,2 bis 5%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Diisocyanats, einsetzt.**

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  des Pyridins für eine Methyl- oder Ethylgruppe stehen.**

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß die Dimerisierung bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, insbesondere 20 bis 80°C, durchgeführt wird.**

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß man die Dünnschichtverdampfung bei einem Vakuum im Bereich von 0,1 bis 20 mbar und einer Temperatur von 150 bis 190°C durchführt.**

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß das im Vakuumdünnschichtverdampfer anfallende Destillat, das aus unumgesetztem Diisocyanat und Katalysator besteht, wieder zurückgeführt wird.**

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß man die Dimerisierung in Anwesenheit eines Schutzgases durchführt.**